

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

Practitioner's Docket No.: 791\_142



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: Akio ENOMOTO, Kenji KAWAMURA, Kenshin KITO and  
Toshihiro YOSHIDA

Ser. No.: 09/819,329

Group Art Unit: 1741

Filed: March 28, 2001

Examiner: Not Assigned

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD  
THEREOF

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

I hereby certify that this correspondence is being deposited  
with the United States Postal Service as first class mail  
addressed to Assistant Commissioner for Patents,  
Washington D.C. 20231 on June 6, 2001.

*Elizabeth A. VanAntwerp*  
Elizabeth A. VanAntwerp

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications filed in the  
following foreign country was requested by applicants on March 28, 2001 for the  
above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is again hereby  
claimed:

Japanese Application 2000-094,233 filed March 30, 2000 and

Japanese Application 2001-037,737 filed February 14, 2001.

In support of this claim, certified copies of the Japanese Applications are enclosed  
herewith.

Respectfully submitted,

*Stephen P. Burr*  
Stephen P. Burr  
Reg. No. 32,970

June 6, 2001  
Date

SPB/eav

BURR & BROWN  
P.O. Box 7068  
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 25191  
Telephone: (315) 233-8300  
Facsimile: (315) 233-8320



09/819329  
#3

日 本 国 特 許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-094233

出 願 人

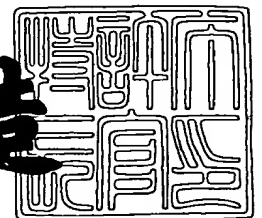
Applicant(s):

日本碍子株式会社

2001年 2月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3003334

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03171

【提出日】 平成12年 3月30日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 10/36  
H01M 10/38

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 20

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 榎本 明夫

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 河村 賢司

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 鬼頭 賢信

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

    【氏名】 吉田 俊広

【特許出願人】

    【識別番号】 000004064

    【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池であって、

電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記巻芯が、電池の中央に配置されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記放圧孔が、放圧の妨げにならない構造を有している外部端子と一体化された構造を有する請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池であって、

電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられ、当該放圧孔が、電池の両端面に備えられた電極蓋の一方にのみ設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池であって、

電池の一端面における電極蓋に放圧孔が形成され、当該放圧孔には、弾性体を介してスペーサを圧入することにより圧接された金属箔により閉塞してなる放圧弁を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記金属箔にかかる面圧が、 $980\text{ kPa}$  以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記スペーサが金属材料からなり、当該金属材料のヤング率が  $170\text{ GPa}$  以上であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記スペーサが、リング状部材、若しくは前記弾性体に対し一定以上の応力がかからないためのストッパー構造を有するリング状部材であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 前記金属箔が、フッ素樹脂によりコーティングされている、A l 若しくはC u 若しくはN i を主成分としたものであることを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 0】 圧接された前記弾性体にかかる応力が 9 8 0 k P a 以上で当該弾性体の弾性維持率が 9 5 % 以上となる応力以下であることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 1】 圧接された前記弾性体が、予め所定の寸法に加工されたパッキンであることを特徴とする請求項 5 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 2】 前記弾性体が、エチレンプロピレンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂のいずれかより構成されることを特徴とする請求項 5 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 3】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、

電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられ、

当該放圧孔には、弾性体を介してスペーサを圧入することにより圧接された金属箔により閉塞してなる放圧弁を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 1 4】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、

放圧孔と電解液注入口が兼用されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 1 5】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、

電池の一端面における電極蓋が、当該内部電極体の巻芯から伸びる軸を中心として、略回転対称に形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 1 6】 電池容量が 2 A h 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 7】 車載用電池であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 8】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特

徴とする請求項 1 7 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 1 9】 エンジン起動用に用いられることを特徴とする請求項 1 7 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 0】 正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、

予め所定の寸法に加工された弾性体、金属箔、及びスペーサを用意し、当該弾性体の所定の位置に当該金属箔を載置させ、かつ当該スペーサと組み合わせることによって放圧孔ユニットを形成し、次いで、組立後に蓋としての機能を有する板状部材に当該放圧孔ユニットを嵌め込むことにより電極蓋を作製することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、作製が容易で作動安全性に優れ、また、信頼性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、急速に小型化が進んでいる携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな二次電池として実用化されている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界においては、電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリーとして開発が進められている。更に、電力業界においては、リチウム二次電池は、電力の有効利用手段を図る為の夜間電力貯蔵装置としても期待されており、このような用途に適する大容量リチウム二次電池の早期実用化に注目が集まっている。

【0 0 0 3】 リチウム二次電池は、リチウム遷移金属複合酸化物等を正極活物質として用い、一方、負極活物質にはハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料を用いて、充電時には正極活物質中のリチウムイオンが、有機溶媒にリチウムイオン電解質を溶解してなる電解液を介して負極活物質に移動して捕捉され、放電時には逆の電池反応が起こるものである。



【0004】 このように、リチウム二次電池は充放電の可能な二次電池であるが、従来の鉛蓄電池等の二次電池よりも電圧が高く、しかもエネルギー密度が大きいという特性を有するために、充放電時の事故を回避する種々の安全機構が電池内に組み込まれる。例えば、出力端子の短絡による過放電や充電装置の故障による急速充電或いは過剰充電、使用人の誤使用による逆接続電位の印加の際にも安全性を確保するための安全機構として、放圧弁を設けることが必要とされる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そのようなリチウム二次電池においては、破裂防止のための安全機構である放圧弁として放圧孔をもち、それは、一般的に、図2に示すように、外部端子とは別に設けられている。ハイブリッド自動車等用のリチウム二次電池の場合、大電流を必要とすることから、直列に電池を接続できることが好ましく、外部端子は、電極蓋の中央に配設される構造となっている。そのために、放圧孔は、中央部を外れた、電極蓋の側部に配設される構造とされている。

【0006】 この放圧孔は、上述したように、破裂防止のための安全機構としての部位であり、電池内部の圧力が上昇した際に開放圧力の制御ができる必要があるが、それは、できる限り、構造が簡単で、組立作業性がよく、放圧作動性に優れたものであることが好ましい。そこで、そのような放圧弁として、先に発明者らは、特願平11-341741号において、放圧孔近傍に設けられた突起部を屈曲させ、スペーサを介し金属箔をかしめ加工されてなる放圧孔を開示している。その放圧孔も従前の放圧孔に比べると、構造は簡単で放圧作動性に優れたものであるが、まだ、作業工程に改良の余地があり、部品構成を変更して組立作業性の改善が望まれるものであった。

【0007】 また、電解液の注入作業は、一般的に、図3に示すように、電極蓋を電池ケースに載置させる前に、内部電極体の上部から電解液を注ぎ含浸させる方法により行われている。この方法においては、電解液の含浸時間が長くかかり、また、その間に有機溶媒である電解液の一部が蒸発してしまうことから、電解液のロスが生じ、電解質濃度が変化する等の問題を招いていた。このような問題を解決するために、先に発明者らは、電極蓋に電解液注入口を設け、電極蓋を

載置した後、電解液注入ノズルを用いて電解液を注入する方法を、特願平 1 0 - 2 9 0 8 3 2 号において開示している。この場合には、外部端子と電解液注入口を一体化させ、別に放圧孔を備えた電極端子構造としている。

しかし、そのような構造であっても、電解液注入口、放圧孔と孔部が 2 つあり、シール部分の面積は大きく、このことが、電解液漏液確率の上昇につながり、課題が残っていないものとはいえなかった。

【0 0 0 8】 また、特開平 1 1 - 4 9 2 1 7 号公報には、放圧弁たる安全弁に圧着機構を用いることで、低コスト化された防爆安全装置付き容器が開示されている。しかし、この発明においては、実際に防爆安全装置部を作製する際の構成部品等の具体的形状や組み立てる際の圧接力等の解決手段はまったく開示されていない。従って、高性能な安全機構を必要とする電気自動車等の用途に適するとはいい難い。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述した従来技術の問題点や更に改良が望まれる点に鑑みて、具体的に考慮されたものであり、その目的とするところは、信頼性を確保しつつ、さらに構造の簡単な放圧弁及び電極蓋を配設した低コストなリチウム二次電池を提供することにある。また、放圧弁と電解液注入口を兼用し電極蓋の孔面積を小さくすることにより、電池の液洩れを抑制して、信頼性に優れ、かつ製造の容易なリチウム二次電池を提供することにある。

【0 0 1 0】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池であって、電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0 0 1 1】 本発明のリチウム二次電池において、前記巻芯が、電池の中央に配置されていることが好ましく、また、前記放圧孔が、放圧の妨げにならない構造を有している外部端子と一体化された構造を有することが好ましい。

【0 0 1 2】 また、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池であって、電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられ、当該放圧

孔が、電池の両端面に備えられた電極蓋の一方にのみ設けられていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0013】 また、本発明のリチウム二次電池においては、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池であって、電極蓋に形成された放圧孔が、スペーサを圧入させることにより、弾性体を介して金属箔を圧接することによって金属箔により閉塞されてなる放圧弁を有することを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0014】 本発明のリチウム二次電池において、前記金属箔にかかる面圧が、 $980\text{ kPa}$ 以上であることが好ましい。この金属箔にかかる面圧を規定することにより、電池の気密性を保持することができる。また、前記スペーサとしては、金属材料からなり、当該金属材料のヤング率が $170\text{ GPa}$ 以上であることが好ましい。この際に、前記スペーサが、リング状金属部材、若しくはリング状金属部材に前記弾性体に対し一定以上の応力がかからないためのストッパーを有する構造をもつことが好ましい。前記金属箔としては、フッ素樹脂によりコーティングされている、 $\text{Al}$ 若しくは $\text{Cu}$ 若しくは $\text{Ni}$ を主成分としたものが好適に用いられる。

【0015】 前記弾性体にかかる応力は、当該弾性体にかかる応力が $980\text{ kPa}$ 以上で当該弾性体の弾性維持率が $95\%$ 以上となる応力以下であることが好ましく、前記弾性体としては予め所定の寸法に加工されたパッキンであることが好ましい。この際に、前記弾性体は、エチレンプロピレンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂のいずれかより構成されることが好ましい。

【0016】 また、本発明のリチウム二次電池においては、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられ、当該放圧孔が、スペーサを圧入させることにより、弾性体を介して金属箔を圧接することによって金属箔により閉塞されてなる放圧弁を有することを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0017】 さらに、本発明のリチウム二次電池においては、正極板と負極板

とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、放圧孔と電解液注入口が兼用されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0018】 また、本発明のリチウム二次電池は、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、電池の一端面における電極蓋が、当該内部電極体の巻芯から伸びる軸を中心として、略回転対称に形成されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0019】 このような本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が2Ah以上であるものに好適に採用される。また、車載用電池として好適に採用され、高出力を必要とするエンジン起動用電源、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0020】 また、本発明のリチウム二次電池は、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、予め所定の寸法に加工された弾性体、金属箔、及びスペーサを用意し、当該弾性体の所定の位置に当該金属箔を載置させ、かつ当該スペーサと組み合わせることによって放圧孔ユニットを形成し、次いで、組立後に蓋としての機能を有する板状部材に当該放圧孔ユニットを嵌め込むことにより電極蓋を作製することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法、が提供される。

【0021】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、電池の破裂防止のための安全機構として放圧弁を用いたものであって、その放圧弁及び電極蓋の構造を簡単化し、また、その放圧弁を備えた放圧孔と電解液注入口を兼用させることにより電解液の洩れを抑制し、製造の容易化、信頼性の向上を図ったものである。以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が以下の実施形態に限定されないことはいうまでもない。

【0022】 本発明のリチウム二次電池は、図1、図5に示すように、電池の

一端面における電極蓋 1 5 の中央部にあたる位置に放圧孔 1 8 を設けるようにする。この際に、内部電極体 1 の巻芯 1 3 は、電池の中央に配置し、当該放圧孔 1 8 は、放圧の妨げにならない構造を有している外部端子 1 6 と一体化された構造を有するようにする。

【0 0 2 3】 リチウム二次電池においては、通常、内部電極体は電池の中央に配置され、円柱型の内部電極体 1 を用いた場合には必然的に当該巻芯 1 3 は電極蓋 1 5 の中央に位置することになる。この場合に、放圧孔の位置を電極蓋 1 5 の中央に配置されるようにすると、当該放圧孔 1 8 は、図 1 中に示されるように、外部端子 1 6 とともに容易に一体化した構造をとることができるようになる。外部端子と放圧孔を一体化するには、放圧孔に備えられた放圧弁が、外部端子中に収まるよう、簡単かつ放圧作動性をもつ構造を実現しなければならない。本発明は、これを実現し、全体として電極蓋の構造を簡単にしたものである。

【0 0 2 4】 さらに、本発明においては、電池の一端面における電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられ、当該放圧孔が、電池の両端面に備えられた電極蓋の一方にのみ設けるようにする。

【0 0 2 5】 従来のリチウム二次電池においては、電池を潰された等の高い内圧を生じる場合にも電池の破裂を防止するために、電池の両面に備えられた電極蓋の両方に放圧孔が設けられている。これは、従来の放圧孔が、電極蓋の中央部ではない、側部に設けられていることから、電池の内圧があまり抜けやすすくないためである。

【0 0 2 6】 しかし、上述した本発明のリチウム二次電池のように、内部電極体の空洞になっている巻芯 1 3 が、電池の中央に配置され、放圧孔 1 8 が該巻芯の外延領域 3 2, 3 3 に配置されている放圧孔であれば、内圧を極めて速やかに抜くことができるので、放圧孔は、電池の両面に備えられた電極蓋の一方のみで、破裂を防ぐことが可能となる。このことにより、これまでの電池の両端面に備えられた電極蓋 1 5 の両方に放圧孔 1 8 を配設していたものが、片方で足りることになり、放圧孔 1 8 が不要な片方の電極蓋 1 5 の構造はさらに簡単になり、製造コストをいっそう削減することが可能となる。

【0 0 2 7】 また、本発明においては、さらに、当該放圧孔 1 8 を電極蓋 1 5

の中央に配置したことで、後述するように、当該放圧孔 1 8 は電解液注入口も兼用する構造としている。このことで、電解液注入の時間短縮や電解液のロスの削減を可能とし、電池の孔面積を減少できることから、電解液洩れの確率を大きく減少させることも可能となる。

【0028】 また、本発明のリチウム二次電池においては、図 1，図 5 に示すように、電池の一端面における電極蓋 1 5 に放圧孔 1 8 が形成され、当該放圧孔 1 8 には、弾性体 1 7 を介してスペーサ 2 6 を圧入することにより圧接された金属箔 1 9 により閉塞してなる放圧弁 2 0 を有するようにする。この際に、当該金属箔 1 9 にかかる面圧は、980 kPa 以上であるようにする。この面圧を規定することにより、当該放圧弁 2 0 の各構成部品に対する圧接力を規定することにつながり、實際上、当該金属箔 1 9 により放圧孔は閉塞されていることから、その気密性を確保できることになる。

【0029】 ハイブリッド電気自動車等用のリチウム二次電池は、大電流を放出する等のため、電池の温度が上昇し、電池内部が過度に高圧になる可能性があるため、高性能な放圧弁を必要とする。本発明によるリチウム二次電池が、実際に使用される温度は $-40^{\circ}\text{C}$ 前後の低温下であり、当該放圧弁においても、リチウム二次電池の使用温度におけるスペーサ、弾性体、金属箔の構成部品の物性及び全体として放圧弁の機能性が問題となってくる。

【0030】 そこで、本発明において、前記スペーサとしては、金属材料を用いることが好ましく、当該金属材料のヤング率は、前述した低温下において、170 GPa 以上であることが好ましい。これは、スペーサ 2 6 の圧入により圧接・固定する際に、スペーサ 2 6 自体が伸縮して、弾性体 1 7 及び金属箔 1 9 に十分な圧力がかからなくなることを回避する為である。

【0031】 さらに、前記スペーサとしては、リング状部材 2 6 A、若しくは前記弾性体に対し一定以上の応力がかからないためのストッパー構造を有するリング状部材 2 6 Bであることが好ましい。当該電極蓋 1 5 は、図 5 にも示されるように、放圧孔 1 8 上部から下部へ向かって角度をつけ、スペーサを圧入すると、弾性体及び金属箔を圧接・固定し、金属箔に適当な面圧がかかるように設計されている。また、図 6 に示すように、スペーサ 2 6 B に、ストッパー構造が備え

られているのは、スペーサが放圧孔内部に必要以上に押し込まれ、弾性体等に過度な圧力がかかり破損することがないようにするためである。

【0032】 当該スペーサはリング状であるが、となりあう構成部品である弾性体及び金属箔を損傷させず、機能を維持するために、スペーサの内側エッジ部に曲率加工を施すことは、更に好ましい。この際に、スペーサの内側エッジ部における曲率半径が、 $30\mu\text{m}$ 以上で、スペーサの厚みの $1/2$ 以下であると放圧弁の機能を問題なく保持できると考えられる。

【0033】 また、本発明において、前記金属箔19としては、フッ素樹脂によりコーティングされている、Al若しくはCu若しくはNiを主成分としたものが好適に用いられる。金属箔19は直接に電解液と接することとなるため、耐電解液腐食性に優れる高純度のものを用いることが好ましい。更に、金属箔19として、表面をフッ素樹脂コーティングされたものを用いると、耐久性の向上が図られ安全性に優れたものとなる。

【0034】 また、本発明において、前記弾性体にかかる応力が $980\text{kPa}$ 以上で当該弾性体の弾性維持率が $95\%$ 以上となる応力以下であるように、スペーサによる圧接を行うことが好ましい。これにより、前記金属箔19の面圧が確保され、気密性を保つことができ、電解液の漏れが防止される。

【0035】 また、前記弾性体17としては、予め所定の寸法に加工された弾性体、即ち、パッキンを用いることが好ましく、具体的な材料としては、エチレンプロピレングム、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、耐蝕性に優れており、非水電解液に炭酸エステル系有機溶剤を含むものが用いられている場合であっても、信頼性が確保される。

【0036】 また、弾性維持率は、例えば、外径 $10\text{mm}\phi\times$ 内径 $7\text{mm}\phi\times$ 1mmの弾性体をオートグラフを用いて圧縮応力をかけ、所定時間経過後に圧縮応力を解放したときの、応力印加前後での厚みの変化で表される。つまり、応力印加前の弾性体の厚みを $A_1$ 、応力印加後の弾性体の厚みを $B_1$ とすると、弾性維持率Dは、 $D=B_1/A_1\times 100$ で与えられる。

【0037】 弾性維持率が $95\%$ 以上であれば、弾性を確保すると共に面圧が確保される。一方、放圧弁20が作動する圧力以下で放圧孔18からの漏れが生

じないような応力を弾性体に加えるために、金属スペーサの圧入を行うことが必要とされる。980kPaは放圧弁20の作動圧力の1つの目安である。

【0038】 図4(a)～(d)は、外径10mmφ×内径7mmφ×1mmに加工された各種の弾性体(a)エチレンプロピレンゴム、(b)フッ素樹脂、(c)ポリエチレン、(d)ポリプロピレンについて、弾性維持率と変位量を、加えられた応力との関係で示した説明図であり、各図に示された斜線枠の部分が、上述した本発明にかかる好適な範囲であり、良好な面圧が得られる領域である。

【0039】 次に、上述した電極蓋15Aに配設された放圧弁20について、更に詳細に説明する。図5は、図1に示した放圧弁20の構造を拡大して示した断面図である。放圧弁20Aでは、電極蓋の下部から、金属箔／弾性体／リング状金属スペーサ、の構成となっている。これは本発明における基本構成であるが、この場合においても、電極蓋に角度が設けられ、弾性体の変形量を一定に制御するために、電極蓋15Aにストッパー部27Aを設け、スペーサ26Aが一定量以上は弾性体17A側に押し込まれない構造としている。これにより、適当な弾性体への応力及び必要な金属箔の面圧を確保することができ、放圧弁20Aの機密性を保持することができることとなる。この際に、使用される低温度下においても確実に気密性を確保するために、金属スペーサを接着剤28により固定することは、さらに好ましい。この接着剤には、嫌気性接着剤が好適に用いられる。

【0040】 放圧弁の別の実施形態を図6に示す。放圧弁20Bでは、電極蓋の下部から、金属箔／弾性体／ストッパー構造を有するリング状金属スペーサ、の構成となっている。これは、当該金属箔19にかかる面圧をより確実に制御し、放圧弁としての機能を高めたものである。すなわち、本発明は、弾性体であるパッキンに圧力かけ潰した状態としているため、弾性体は常に応力がかかっている状態であり、それが、過度にかかり過ぎると、弾性を失い、全体として放圧弁の機能を失うことになる。そこで、応力の受け部をつくり、応力をより確実に一定以下にしたものである。

【0041】 放圧弁の別の実施形態を図7に示す。放圧弁20Cでは、電極蓋



の下部から、弾性体／金属箔／ストッパー構造を有するリング状金属スペーサ、の構成になっている。このように金属箔 1 9 を弾性体 1 7 C と金属スペーサ 2 6 C の間に挟む構成も可能であり、この組み合わせにおいては、図 8 に示すように、放圧弁の各構成部品を放圧孔ユニット 2 9 として、事前に一体化させておくことが可能となる。

【0 0 4 2】 すなわち、本発明のリチウム二次電池においては、予め所定の寸法に加工された弾性体、金属箔、及びスペーサを用意し、当該弾性体の所定の位置に当該金属箔を載置させ、かつ当該スペーサと組み合わせることによって放圧孔ユニットを形成し、次いで、組立後に蓋としての機能を有する板状部材に当該放圧孔ユニットを嵌め込むことにより電極蓋を作製するようにする。このことにより、当該放圧孔 1 8 C は、当該放圧孔ユニット 2 9 を電極蓋 1 5 C にはめ込むだけで完成させることができることになる。

【0 0 4 3】 上記のような放圧弁 2 0 A, 2 0 B, 2 0 C を用いた場合には、いずれの場合であっても、電池を組み立てる前の電極蓋 1 5 単体の状態において、金属箔と弾性体を載置し、金属スペーサを圧入等するだけで、放圧作動性をもつ放圧弁 2 0 A, 2 0 B, 2 0 C を備えた放圧孔 1 8 を形成することが可能であり、さらなる設備コストの低減、電池組立作業の簡素化及び製造歩留まりの向上といった優れた効果を得ることが可能となる。

【0 0 4 4】 また、本発明のリチウム二次電池においては、図 1, 図 5 に示されるように、電池の一端面における電極蓋 1 5 の中央部にあたる位置に放圧孔 1 8 が設けられ、当該放圧孔 1 8 には、弾性体 1 7 を介してスペーサ 2 6 を圧入することにより圧接された金属箔 1 9 により閉塞してなる放圧弁 1 8 を有するようにする。また、さらに、本発明のリチウム二次電池においては、放圧孔と電解液注入口を兼用するようにする。

【0 0 4 5】 すなわち、本発明によって、簡単な構造をもつ放圧孔が外部端子と一体化され電極蓋の中央に配置され、さらに、内部電極体の巻芯が電池の中央に位置していることから、その孔を用いて電解液を注入できるという極めて優れた放圧孔 1 8 を提供することとなる。

【0 0 4 6】 本発明において、その電解液注入方法としては、図 9 に示すよう

に、当該放圧孔を放圧弁により閉塞してしまう前に、電解液注入口として用いるものであり、当該巻芯 1 3 の貫通孔の中に電解液注入ノズル 2 5 を挿入して行うものである。このような方法をとることにより、電解液注入ノズル 2 5 の先端を、電池 1 4 の他端まで挿入することが可能となり、電解液の注入を良好に行うことができる。

【0047】 電池 1 4 は、電解液を充填する際、グローブボックス等の雰囲気調整が可能な空間に載置される。グローブボックス等内を真空ポンプを用いて真空雰囲気とすると、電池 1 4 は電解液注入口を兼用した放圧孔が開放された状態となっているので、電池 1 4 の内部も真空雰囲気となる。ここでは真空度を 0.1 t o r r (13.3 P a) 程度より高真空の状態となるようにすることが好ましい。

【0048】 この状態において、ノズル 2 5 の先端を、電解液注入口 3 1 を通し、次に巻芯 1 3 の貫通孔 3 4 を通して、電池の底部側における内部電極体 1 の端面の位置、すなわち図 9 中の破線 A A' で示される位置にまで挿入した後に、電解液を少なくとも内部電極体 1 が浸漬されるまで、すなわち図 9 中の破線 B B' で示される位置まで注入する。ここで、ノズル 2 5 の先端を電池 1 4 内の最下部（蓋 1 5）まで挿入すると、電解液の跳ねを抑え、確実に内部電極体 1 の底面部の端面から電解液の含浸を開始することができる。

【0049】 なお、電解液の含浸処理中は、電解液が沸騰しない程度の真空度に保つことが好ましく、このときの真空度は使用する電解液を構成する溶媒の物性に大きく依存する。また、注入ノズル 2 5 の材質としては、電解液による腐食受けない金属あるいは樹脂が用いられ、注入ノズル 2 5 はチューブやパイプ等を介してグローブボックス等外に置かれた電解液貯蔵タンクと接続され、定量ポンプ等を用いて電解液貯蔵タンクから電解液が送られる。

【0050】 このようにして電解液を電池 1 4 の下部から満たしていくことにより、内部電極体 1 は下部から上部へと含浸し、内部電極体 1 から発生する気泡は、電解液の含浸していない空間を抜けることができるようになるため、電解液の含浸を効率的に行うことができるようになる。こうして、電解液の注入時間を短縮することが可能となり、この場合、電解液に揮発性の高い溶媒が含まれてい

る場合であっても、その蒸発量は最小限に抑えられ、電解液特性の低下が回避される。

【0051】 さらに、本発明におけるリチウム二次電池は、図1，図10に示すように、正極板と負極板とをセパレータを介して、巻芯外周に捲回してなる内部電極体に非水電解液を含浸させてなるリチウム二次電池であって、電池の一端面における電極蓋が、当該内部電極体の巻芯を対称軸として、略回転対称に形成するようにする。

【0052】 本発明のように電極蓋の中央部にあたる位置に放圧孔が設けられ、当該放圧孔が外部端子と一体化された構造をもち、かつ当該放圧孔が電解液注入口を兼用するものであれば、図10（a）に示すように、捲回型内部電極体の巻芯を対称軸として、電極蓋を回転対称に形成できることとなる。

【0053】 リチウム二次電池においては、電解液の注入作業において液の内部電極体への浸透を早めるため、内部電極体の上部から電解液を注ぐことがある。この場合には、図10（b）に示すように、電極蓋に、その下部の内部端子部を切り欠けさせたスリット30が必要となる。当該スリットの数、図10（c），（d），（e）に示すように、必要に応じて設けることができ、その数や位置に制限はないものである。ここで、本発明における電極蓋の略回転対称とは、完全な回転対称なものから図10（b）に示すようなスリットが形成されたものまで含む広い概念である。

【0054】 本発明における当該電極蓋は、回転対称形であることから、その回転軸を中心にして旋盤等の回転加工のみで、電極蓋を形成していくことも可能となることから、製造が極めて容易となり、加工コストを大きく削減することが可能となる。

【0055】 本発明のリチウム二次電池は、電池の破裂防止のための安全機構として放圧弁を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0056】 リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の一つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0057】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の1つの構造は捲回型である。図11の斜視図に示されるように、捲回型電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3（以下、「電極板2・3」と記す。）に取り付けられている電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0058】 電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図12に示すように、積層型電極体7は、所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟み交互に積層したもので、1枚の電極板8・9に少なくとも1本の電極リード11・12を取り付ける。電極板8・9の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0059】 次に、捲回型電極体1を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）やコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0060】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0061】 負極板3は、正極板2と同様にして作成することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛

等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0062】 セパレータ4としては、マイクロポアを有する $\text{Li}^+$ 透過性のポリエチレンフィルム（PEフィルム）を、多孔性の $\text{Li}^+$ 透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約 $130^{\circ}\text{C}$ で軟化してマイクロポアが潰れ、 $\text{Li}^+$ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0063】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図11に示されるように、電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けると、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

【0064】 電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0065】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 $\gamma$ -ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0066】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）やホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）

等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) といったリチウムハロゲン化物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い  $\text{LiPF}_6$  を用いることが好ましい。

【0067】 以上、本発明について、捲回型電極体を用いたリチウム二次電池における発明であるが、本発明はそれ以外の電池構造を問うものでないこというまでもない。このような本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が2Ah以上であるものに好適に採用される。また、電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、高出力、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

【0068】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のリチウム二次電池によれば、放圧弁の構造を簡単にすることにより、当該放圧弁を備えた放圧孔を外部端子と一体化させ、電極蓋の構造を簡単にすることができる。しかも、当該放圧孔は内圧が抜けやすいことから、放圧弁を電池の両面に備えられた電極蓋の一方のみに配設すれば足りるようになる。

また、当該放圧孔を電解液注入口と兼用させ、ノズルを用いた電解液注入法を用いることにより、電解液注入の時間及び電解液のロスを削減することができる。しかも、当該電解液注入は、電極蓋を電池ケースに載置・かしめ加工した後行えることから、電極蓋の孔面積を減少させることと合わせて、電解液の漏れを極めて抑制することができる。

さらに、当該電極蓋は、略回転対称に形成されていることから、旋盤等のみでも加工をすることが可能になる。

この結果、本発明におけるリチウム二次電池は、製造の容易化、コストの削減及び信頼性の向上が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 捲回型電極体を用いた本発明のリチウム二次電池の一実施形態を示す断面図である。

【図 2】 従来における捲回型電極体を用いたリチウム二次電池の一例を示す断面図である。

【図 3】 従来法による電解液の充填方法の一例を示す説明図である。

【図 4】 各種弾性体についての弾性維持率と変位量との関係を示す説明図である。

【図 5】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構造の実施形態を示す断面図である。

【図 6】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構造の別の実施形態を示す断面図である。

【図 7】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構造の更に別の実施形態を示す断面図である。

【図 8】 本発明のリチウム二次電池に好適に用いられる放圧弁の構成部品の一実施形態を示す斜視図である。

【図 9】 本発明のリチウム二次電池の電解液充填方法と電極蓋の一形態を示す断面図である。

【図 10】 本発明のリチウム二次電池における電極蓋の構造の模式図である。

【図 11】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

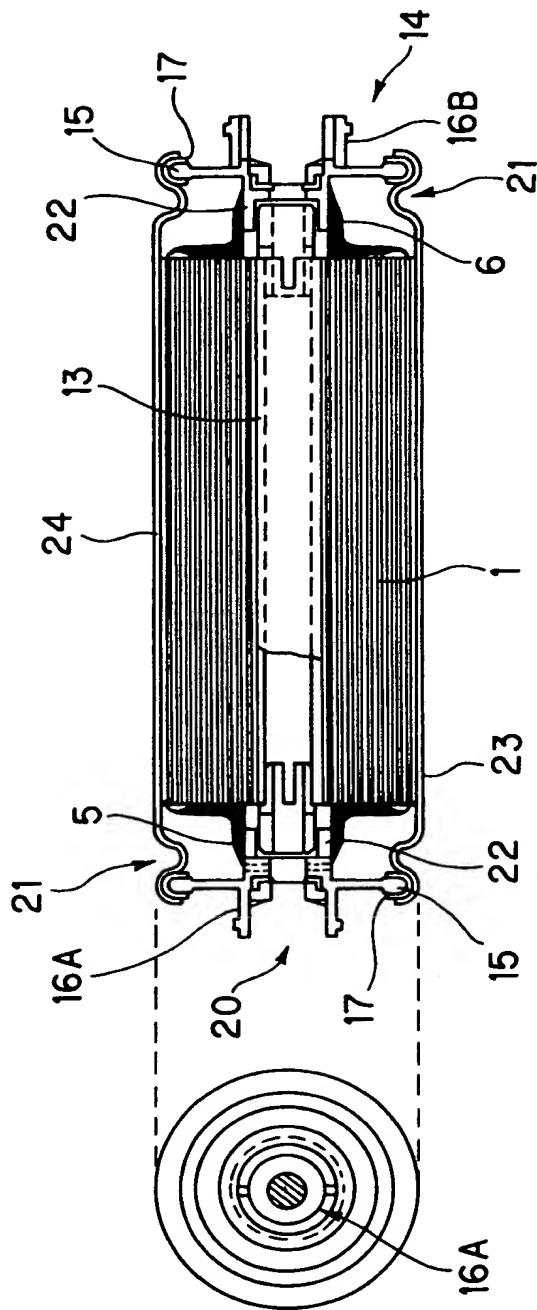
【図 12】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

# 【符号の説明】

1…捲回型電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…タブ（電極リード）、6…タブ、7…積層型電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…タブ、12…タブ、13…巻芯、14…電池、15…電極蓋、16A…正極外部端子、16B…負極外部端子、17…弾性体、18…放圧孔、19…金属箔、20…放圧弁、21…かしめ部、22…内部端子、23…絶縁性ポリマーフィルム、24…電池ケース、25…注入ノズル、26…スペーサ、27…ストッパー部、28…接着剤、29…放圧孔ユニット、30…スリット、31…電解液注入口、32、33…巻芯の外延領域、34…貫通孔。

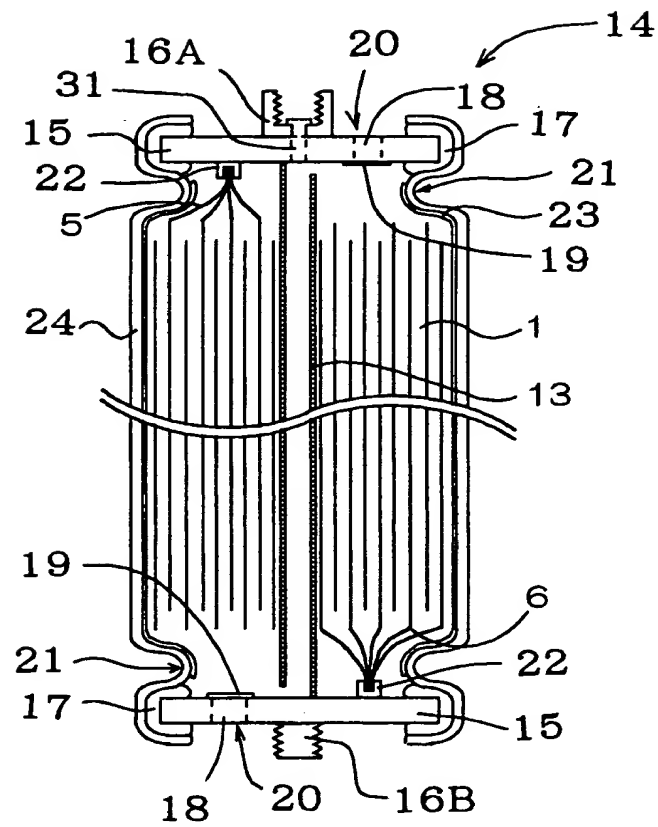
【書類名】 図面

【図 1】

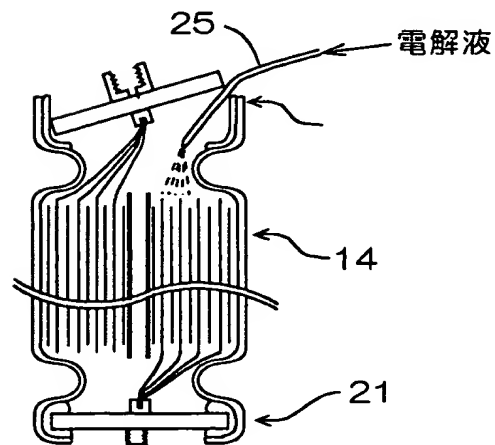




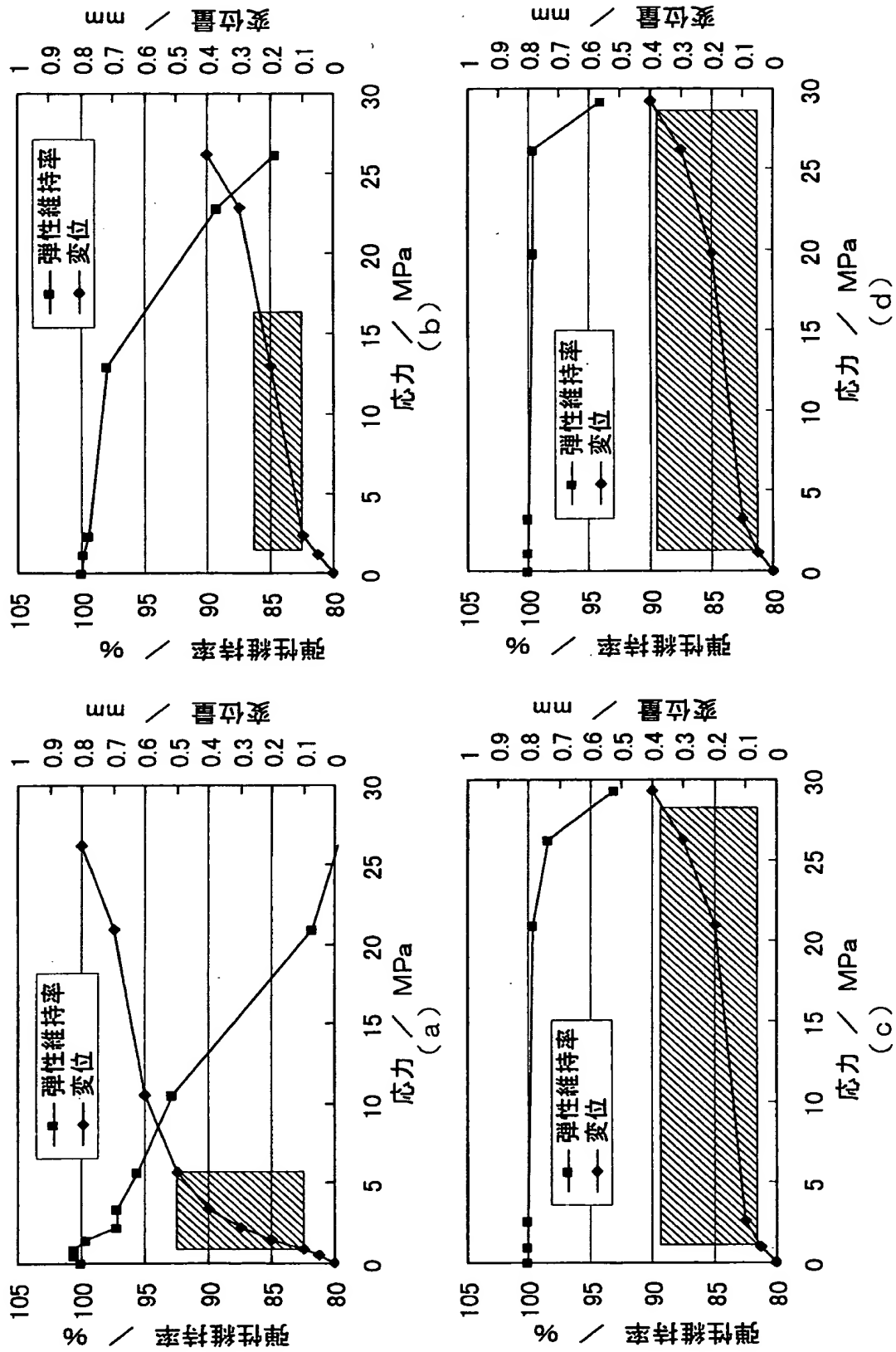
【図 2】



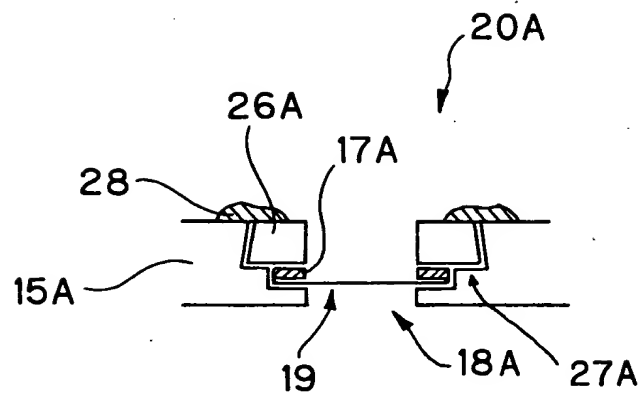
【図 3】



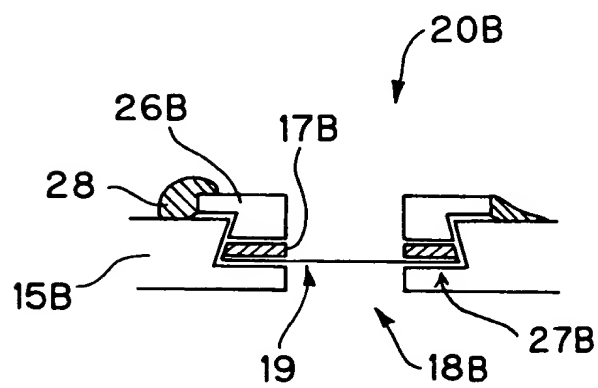
【図 4】



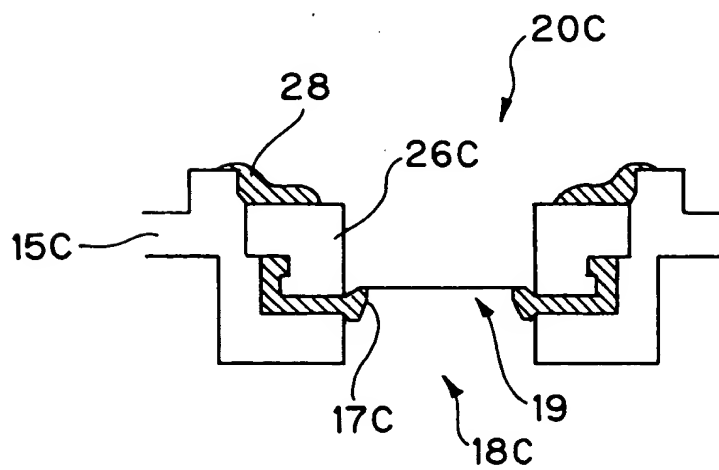
【図 5】



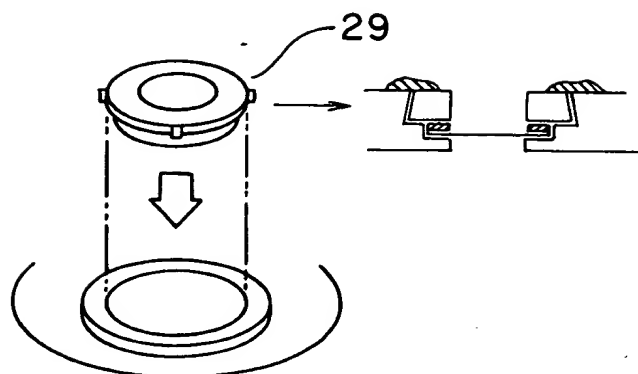
【図 6】



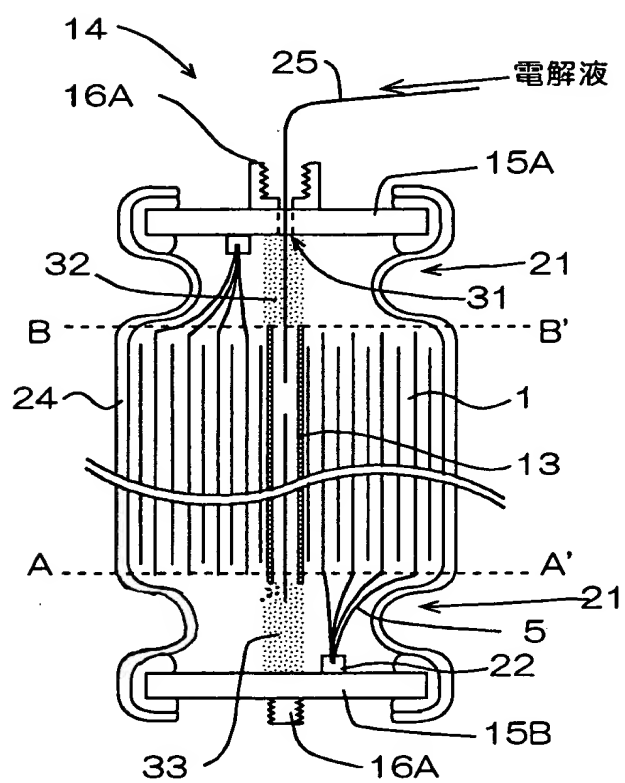
【図 7】



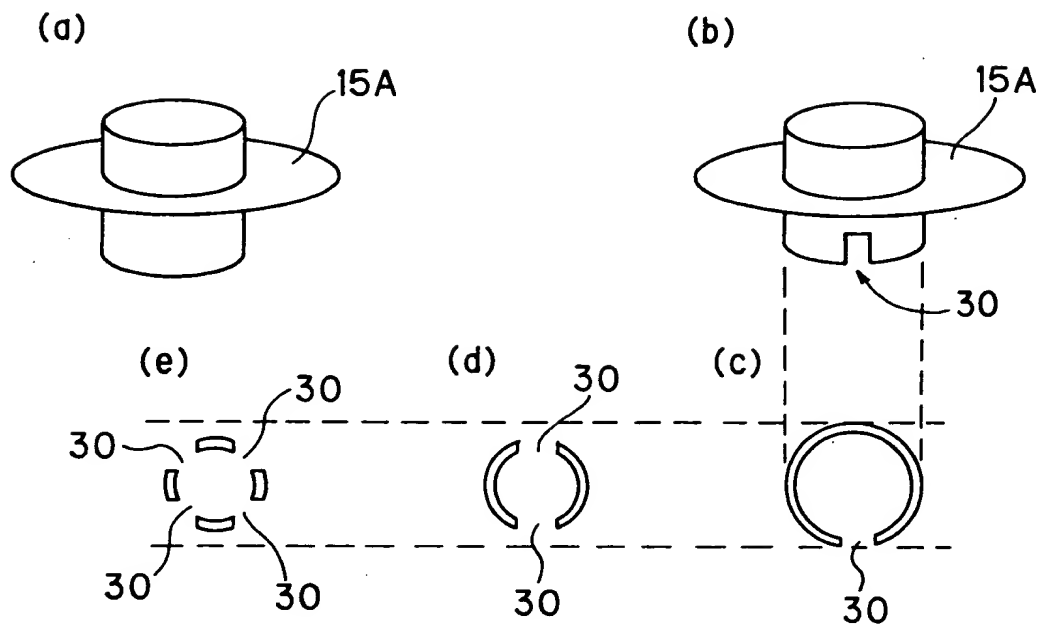
【図 8】



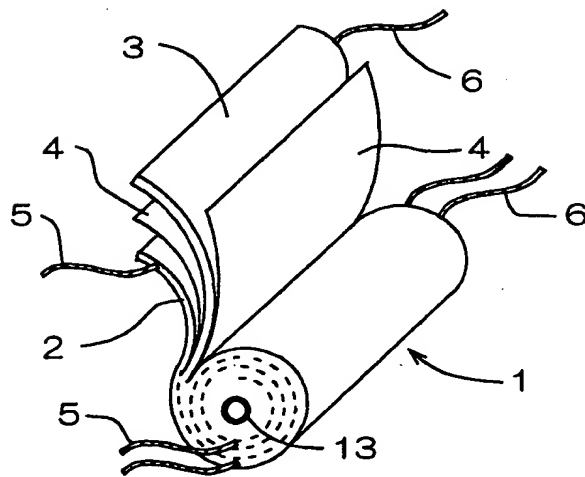
【図 9】



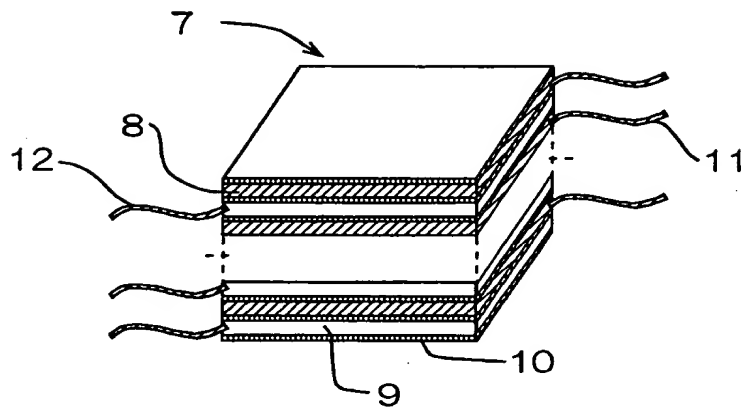
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 作製が容易で作動安全性に優れ、また、信頼性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板 2 と負極板 3 とをセパレータ 4 を介して、巻芯 1 3 外周に捲回してなる内部電極体 1 に非水電解液を含浸してなるリチウム二次電池である。電池 1 4 の一端面における電極蓋 1 5 A の中央部にあたる位置に電解液注入口を兼用できる放圧孔 1 8 が設けられ、当該放圧孔 1 8 は、弾性体 1 7 を介してスペーサ 2 6 を圧入することにより圧接された金属箔 1 9 により閉塞してなる放圧弁 2 0 により気密封止した。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名	日本碍子株式会社